

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 3 月 29 日 (29.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/21707 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08L 33/00, C08K 3/10, 5/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/06408

(22) 国際出願日: 2000 年 9 月 20 日 (20.09.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平11/265280 1999 年 9 月 20 日 (20.09.1999) JP
特願平11/269936 1999 年 9 月 24 日 (24.09.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱
レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒108-8506 東京都港区港南一丁目6番41号
Tokyo (JP).

Toshihiro) [JP/JP]. 土橋 徹 (TSUCHIHASHI, Toru)
[JP/JP]; 〒461-8677 愛知県名古屋市長区砂田橋四丁
目1番60号 三菱レイヨン株式会社 商品開発研究所内
Aichi (JP).

(74) 代理人: 金田暢之, 外 (KANEDA, Nobuyuki et al.); 〒
107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビ
ル8階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 笠井俊宏 (KASAI,

(54) Title: FINE POLYMER PARTICLES FOR PLASTISOL, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND HALOGEN-FREE PLASTISOL COMPOSITION AND ARTICLE MADE WITH THE SAME

(54) 発明の名称: プラスチゾル用重合体微粒子およびその製造方法、並びに非ハロゲン系プラスチゾル組成物およびそれを用いた物品

(57) Abstract: Fine polymer particles for use in a plastisol, characterized by containing no halogen atoms and having a specific surface area as determined by the nitrogen gas adsorption method of 0.6 to 20.0 m²/g; and a halogen-free plastisol composition containing the particles. The composition generates no harmful substances upon combustion, has a low viscosity, excellent workability, and excellent processability, and is hence suitable for use as a coating or sealing material.

(57) 要約:

本発明は、ハロゲン原子を含有せず、かつ窒素ガス吸着法で測定した比表面積の値が0.6~20.0 m²/gであることを特徴とするプラスチゾル用重合体微粒子およびこれを用いた非ハロゲン系プラスチゾル組成物に関する。本発明によれば、燃焼時に有害物質を発生することがなく、かつコーティング材やシーリング材に好適な、低粘度で作業性および加工性に優れた非ハロゲン系プラスチゾル組成物を提供することができる。

WO 01/21707 A1

明 細 書

プラスチック用重合体微粒子およびその製造方法、並びに
非ハロゲン系プラスチック組成物およびそれを用いた物品

技術分野

本発明は、少量の可塑剤の配合で非ハロゲン系プラスチックを得ることが可能な重合体微粒子およびその製造方法、並びに非ハロゲン系プラスチック組成物およびそれを用いて得られる物品に関する。また本発明は、良好な作業性を与える粘度特性を有しエアレススプレーへの加工適性に優れ、コーティング材またはシーリング材として好適な非ハロゲン系プラスチック組成物に関する。

背景技術

可塑剤を媒体とし重合体微粒子を分散させて成るプラスチックは、多岐に渡る工業分野において利用されているが、実質的には塩化ビニル系重合体を用いた塩化ビニル系プラスチック（通称「塩ビソル」）が殆どである。塩ビソルはその優れた加工特性や物性により、壁紙、自動車用アンダーコート、自動車用ボディーシーラー、カーベットバックキング材、床材、塗料、玩具等の広範な分野で使用されており、産業的価値は著大である。

塩ビソルの特徴は、加熱成形後の強度、伸度、ゴム弾性、可撓性、低温特性、制振性などの特性もさることながら、加熱成形する以前のソルの状態における作業性や、加工性に優れていることが挙げられる。

ここで作業性に優れているとは、重合体微粒子に対して少ない可塑剤量で配合が可能であり、また得られるソルが低粘度で種々の加工ラインに導入しやすいことを指す。また別の言葉で言い換えれば、同じ可塑剤量でも無機充填材をより多く配合できることを意味する。このように少ない可塑剤量の配合で形成可能なプラスチックは、配合面での自由度が高く、かつ加工ラインに導入しやすく、用途を問わず広く応用可能である。

また、可塑剤量が少なくても重合体微粒子と配合可能であるということは、作業性のみならず成形体の物性にも大きな利益をもたらす。例えば、成形体に含まれる可塑剤量が少ないと、経時的な可塑剤のブリードアウト現象が生じにくい。また成形体の強度や弾性率を高くすることも可能である。

しかしながら、塩ビゾル及びそれを用いて得られた製品は焼却時に塩化水素ガスを発生するため、焼却炉を著しく損傷したり、大気中へ排出された塩化水素ガスが酸性雨の原因になる等、環境面や焼却設備面での問題点が指摘されている。さらに近年ではダイオキシン等のきわめて毒性が高い物質の発生原因の一つとしても指摘され、人体や地球環境への悪影響などへの懸念から代替材料の開発が望まれている。

塩ビゾルのみならず、このような環境面での懸念はハロゲン原子を含有する重合体を利用したプラスチック全般にわたるものであり、したがってハロゲン原子を含有しない重合体を用いたプラスチック、すなわち非ハロゲン系プラスチックの開発が期待されている。その一つとして、アクリル系重合体を用いたアクリル系プラスチック（通称「アクリルゾル」）が提案されている。

塩ビゾルが抱える上記の課題を解決する目的で、塩素原子の含有量を低減する方法が提案されている。例えば特開昭60-258241号公報、特開昭61-185518号公報、特開昭61-207418号公報等では、塩化ビニルとそれ以外的高分子材料たとえばアクリル重合体を複合化する試みが提案されており、これにより塩素原子の含有量が低減されたプラスチックが得られる。

しかしながらこれらのプラスチックはハロゲン原子の含有量がやや低減されたとはいえ、依然としてハロゲン原子を含有するものであり、焼却時に塩化水素ガスやダイオキシンを発生するという問題を本質的に解決するまでには至っていない。

そこでハロゲン原子を一切含有しない非ハロゲン系プラスチックとして、特開平7-233299号公報や特開平8-295850号公報には、アクリル系重合体微粒子を用いたプラスチック、すなわちアクリルゾルが提案されている。

一般にアクリルゾルは、外見上は塩ビゾルとたいへん似ているものの、重合体微粒子の特性が大きく異なるため、その作業性や加工性等が大きく異なる。例えばアクリルゾルは、塩ビゾルと同じ粒子径や粒度分布を有する重合体微粒子を用いたとしても、実際にはかなり異なった粘度・チキソ性・レベリング性などを示す。その

ため、アクリルゾル及びこれを用いた製品の開発において、従来塩ビゾルで既知であった技術・知見をそのまま活用しても、所望の特性を有するアクリルゾルを得ることは困難であった。

上記公報に記載のアクリルゾルは、とりあえず塩ビゾルに替わる非ハロゲン系プラスチックゾルを提案しているにすぎず、塩ビゾルに比べると作業性などが大幅に劣るものである。

例えば、前記公報記載のアクリルゾルは、ゾル化に必要な最低限の可塑剤量が非常に多く、また得られるプラスチックゾルの粘度もかなり高くなるため、既存の加工ラインに導入しにくい（すなわち、作業性に劣る）ばかりでなく、短時間ですみやかに成形体を与えることができず、かつ得られた物品の強度も低い（すなわち、加工性に劣る）という問題点があった。また可塑剤が多いため、得られた物品において経時的にこれがブリードアウトしてくるという問題も有する。さらにゾルの経時的な粘度上昇が大きいため、貯蔵安定性に劣り、可使用時間が短いという問題点もある。

また、エアレススプレー等のスプレー塗装での作業性という点で見た場合、従来の公報により提案されてきたアクリルゾルではスプレー塗装に必要な所望の粘度特性を得ることができず、特にエアレススプレーで塗装される用途すなわち自動車のアンダーコート材やボディーシーラー材などの用途には用いることができなかった。

たとえば特開平 8-3411 号公報で提案されているアクリルゾルでは、塗布ムラの発生しにくい低粘度のゾルが得られることが記載されている。しかし実際にはエアレススプレーで塗装するにはまだ粘度が高く、粘度を低下させるために可塑剤を多く配合すると塗装されたゾルがタレを発生してしまい、十分な膜厚や塗装パターンを維持することができない。逆にタレを防止しようとして可塑剤量を減らして粘度を高めると、タレは発生しなくなるが粘度が高すぎるためにエアレススプレーで塗布を行うこと自体が不可能となる。このように、エアレススプレー塗装に要求される粘度特性を持つアクリルゾルは従来技術では得ることができなかった。

このように、焼却時に塩化水素ガスやダイオキシン等の有害物質の発生原因となるハロゲン原子を含有せず、かつ良好な作業性や加工性を有する非ハロゲン系プラスチックゾルはこれまで知られていなかった。

発明の開示

本発明の目的は、少量の可塑剤の配合で非ハロゲン系プラスチックを得ることが可能な重合体微粒子、それを用いた非ハロゲン系プラスチック組成物、およびそれを用いて得られる物品を提供することである。また本発明は、良好な作業性を与える粘度特性を有しエアレススプレーへの加工適性に優れ、コーティング材またはシーリング材として好適な非ハロゲン系プラスチック組成物を提供することである。

本発明は、ハロゲン原子を含有せず、かつ窒素ガス吸着法で測定した比表面積の値が $0.6 \sim 20.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とするプラスチック用重合体微粒子に関する。

また本発明は、上記のプラスチック用重合体微粒子の製造方法であって、一次粒子の平均粒子径が 500 nm 以上の重合体微粒子の水系分散液を調製する工程と、該水系分散液をスプレードライによって 50°C 以上〔重合体のガラス転移温度 $+20$ 〕 $^\circ\text{C}$ 以下において乾燥する工程を有するプラスチック用重合体微粒子の製造方法に関する。

また本発明は、上記プラスチック用重合体微粒子および可塑剤を含有する非ハロゲン系プラスチック組成物に関する。

また本発明は、一次粒子が複数集まって形成された凝集粒子からなり、一次粒子の平均粒子径が 500 nm 以上であるアクリル系の上記プラスチック用重合体微粒子、可塑剤および無機充填材を含有する非ハロゲン系プラスチック組成物に関する。

また本発明は、上記のプラスチック組成物からなるコーティング材に関する。

また本発明は、上記のプラスチック組成物からなるシーリング材に関する。

さらに本発明は、上記のプラスチック組成物を用いて得られる物品に関する。

本発明のプラスチック用重合体微粒子、それを用いた非ハロゲン系プラスチック組成物、及びそれを用いた物品は、ハロゲン原子を含有しないため焼却時などに塩化水素ガスやダイオキシン等の有害物質を排出しない。

また本発明によれば、少量の可塑剤を配合するだけで低粘度で作業性や加工性に優れた非ハロゲン系プラスチック組成物を提供することができる。特に、エアレススプレーへの加工適性に優れ、コーティング材またはシーリング材として好適な非

ハロゲン系プラスチック組成物を提供することができる。

よって本発明は、その工業的意義および地球環境保全にもたらす効果は著大である。

発明を実施するための最良の形態

本発明者らは上記目的を達成するため鋭意検討した結果、少ない可塑剤量で配合が可能で（すなわち作業性に優れ）、なおかつ短時間の加熱で速やかに成形体を与えることが可能な（すなわち加工性に優れる）プラスチックを得るためには、用いる重合体微粒子の比表面積を特定の範囲内にすることが必要であることを見いだした。

具体的には、塩ビゾルに用いられる塩化ビニル系重合体微粒子に較べて、従来のアクリルゾルに用いられるアクリル系重合体微粒子は、①比表面積が大きすぎて可塑剤と接触する面積が大き、②あるいは逆に比表面積が小さすぎて可塑剤と接触する面積が小さい、③吸油量が大きいため可塑剤の多くが重合体微粒子の内部に吸収されてしまう、といった特徴があり、これが作業性や加工性の点で問題の原因となっていることを見いだした。

そこで、さらにこの点について追及した結果、窒素ガス吸着法により測定した比表面積の値が $0.6 \sim 20.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の非ハロゲン系重合体微粒子を用いれば、作業性及び加工性ともに優れる非ハロゲン系プラスチック組成物が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

また、エアレススプレー等のスプレー塗装への加工適性については、ゾルの粘度特性すなわち高剪断粘度と低剪断粘度を特定の範囲に設定することにより優れた適性を実現できることを見だし、本発明を完成するに至った。

以下に、本発明について詳細に説明する。

非ハロゲン系プラスチックの一つであるアクリルゾルは、塩ビゾルと比較して、有機媒体中（可塑剤）に重合体微粒子を分散させたゾルという形態こそ同じであるものの、重合体微粒子として本質的に性質が異なる樹脂を用いている。そのため、塩ビゾルにおける従来技術をアクリルゾルに適用しただけでは粘度特性などにおいて大きく挙動が異なり、作業性や加工性において従来並みの優れた特性を得ること

ができない。

具体的に説明すれば、塩ビゾルの場合は、重合体微粒子内で分子間に強い凝集力が作用しているために、重合体の粒子径や分子量によらず可塑剤存在下での貯蔵安定性が良好であるが、アクリルゾルの場合には分子間にこのような強い凝集力が作用していないため、通常は可塑剤存在下での貯蔵安定性が低い。

また、塩ビゾルとアクリルゾルとでは可塑剤に対する濡れ性が異なるため、可塑剤中での分散状態すなわちゾルの粘性挙動も大きく異なる。例えばゾル粘度を低下させたい場合、塩ビゾルでは乳化剤や分散剤など粘度低下剤の配合が公知技術として知られているが、こうした手法を用いても、必ずしもアクリルゾルに対して同様な効果が得られるとは限らない。同様に、重合体微粒子の粒度分布についても、塩ビゾルでは最適であった粒度分布をアクリルゾルに適用しても同様な特性が得られるとは限らない。

このように塩ビゾルの技術を単に非ハロゲン系プラスチックゾルに適用しても、所望の特性を得ることは困難である。したがって、所望の特性を有する非ハロゲン系プラスチックゾルを得るためには、以下の特定の構成にする必要がある。

本発明のプラスチックゾル用重合体微粒子は、まず、塩化水素ガスやダイオキシン等のハロゲンに由来する有害物質が生じないように、ハロゲンを含有しない非ハロゲン系重合体で構成されることが必要である。非ハロゲン系重合体としては、アクリル系重合体が好ましい。アクリル系重合体は、ラジカル重合により容易に所望の高重合度の重合体を得ることが可能であること、乳化重合や懸濁重合等の手法により微粒子を得ることが容易であること、幅広い共重合モノマー群から選択し重合できるように重合体組成の最適化が容易であること、種々の官能基を重合体中に導入することができるため反応性を付与したり基材への密着性等の特性を付与することが容易であること、等の利点がある。

また、本発明のプラスチックゾル用重合体微粒子は、窒素ガス吸着法で測定した比表面積の値が $0.6 \sim 20.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内であることが必要である。

プラスチックゾルを得るために必要な可塑剤量を決定する因子は多数あるが、中でも重合体微粒子と可塑剤との接触面積、すなわち重合体微粒子の比表面積の影響が大きい。

非ハロゲン系重合体、特にアクリル系重合体は、分子間凝集力の強い塩化ビニル系重合体とは異なり、経時的に少しずつ可塑剤を吸収して膨潤していくため、プラスチックの粘度が経時的に上昇し、これが著しい場合には貯蔵安定性が低下する。また、可塑剤の吸収速度は重合体と可塑剤との相溶性にも依存する。これらは重合体微粒子と可塑剤との接触面積に影響を受け、すなわち重合体微粒子の比表面積が小さいことが可塑剤の吸収速度を抑える点で必要である。

しかし一方で、プラスチックを加熱成形する場合の加工性においては、短時間の加熱で速やかに可塑剤を吸収して重合体が膨潤・溶解することが望まれる。この点では、可塑剤との接触面積すなわち比表面積が大きいことが必要である。

このように非ハロゲン系プラスチックにおいては、重合体微粒子の比表面積が可塑剤量や貯蔵安定性に関わる作業性や、短時間での加熱成形という加工性に対して著しい影響を及ぼす。したがって、重合体微粒子の比表面積を $0.6 \sim 20.0 \text{ m}^2/\text{g}$ にすることが必要である。

重合体微粒子の比表面積を $0.6 \sim 20.0 \text{ m}^2/\text{g}$ とすることによって、分子間の凝集力が比較的弱い非ハロゲン系重合体であっても、作業性や加工性を向上させることができる。

重合体微粒子の比表面積が $20.0 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると可塑剤の吸収速度が速くなり過ぎて短時間で大きく膨潤してしまう。すなわち、加熱成形の工程が短時間で済むという点では好ましいが、配合に必要な可塑剤量が多くなり高粘度になってしまうこと、プラスチック組成物の経時増粘率が高く可使時間が短くなり作業性が低下してしまうこと、等の問題がある。

また、重合体微粒子の比表面積が $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、可塑剤と接触する面積が小さすぎるため、これを加熱成形する工程において、重合体微粒子が可塑剤を吸収する速度が著しく遅くなる。そのため短時間の加熱で十分にゲル化・成形を進行させることができず、強靱な成形体得ることができず加工性が低下する。

本発明において、重合体微粒子の比表面積のより好ましい範囲は、 $1.0 \sim 10.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である。この範囲にある場合には、配合に必要な可塑剤量が非常に少量で済むということ、また得られるプラスチックの粘度が大幅に低下するという利点がある。それでいて、加熱成形工程では短時間での良好な成形が可能であり、

所望の特性を有するプラスチック組成物を得ることができる。

以上のように重合体微粒子の比表面積は、プラスチックの所望の特性を得るための重要な因子の一つであるが、それに加えて重合体微粒子の吸油量もまた重要な因子である。すなわち、吸油量の異なる重合体微粒子に対して、一定量の可塑剤を配合した場合、吸油量が少ない重合体微粒子のほうが低粘度のプラスチックを与えることができる。

そこでプラスチック用重合体微粒子として、好適な吸油量の範囲を検討したところ、アマニ油で測定した場合の吸油量が 0.8 ml/g (cc/g) 以下が好ましいことがわかった。吸油量がこの範囲にある重合体微粒子を用いれば、従来に提案されていたアクリル系プラスチックに較べて大幅に粘度を低下でき、用途を問わず作業性が良好になる。

ここで、これら比表面積や吸油量は一見すると重合体微粒子の粒子径と相関するように思われるが、実際にはそうではない。従来の公報で提案された非ハロゲン系プラスチックでは、重合体微粒子に関して粒子径を規定する発明提案が多かったが、本発明者の検討では粒子径を規定しても必ずしも作業性や加工性が改善されるわけではなかった。

プラスチックに用いる重合体微粒子は、重合体の一次粒子が多数集まって形成された二次構造あるいはそれ以上の高次構造をもつ凝集粒子であるため、その凝集状態次第では同じ粒子径であっても比表面積や吸油量が大きく異なる。すなわち粒子径と比表面積の間には相関関係が無く、単に粒子径を規定する従来の提案では本質的な課題解決がなされていない。現に、従来の公報にて提案されている好ましい粒子径の重合体微粒子を用いても、十分に低粘度のプラスチックが得られない場合が見られる。これに対して、特定の比表面積を有する重合体微粒子を用いる本発明によれば、低粘度のプラスチック組成物を得ることができる。

重合体微粒子がとる凝集粒子構造における一次粒子の凝集状態を支配する因子のうち、とくに影響が大きいのは、重合体微粒子の調製時における乾燥温度である。これは重合体の組成やガラス転移温度との兼ね合いもあるため一概には言えないが、おおよそ高温で乾燥した場合には比表面積は小さくなる傾向にあり、低温で乾燥した場合には比表面積は大きくなる傾向にある。乾燥温度の他、重合体微粒子の比表

面積は、一次粒子径や、重合体のガラス転移温度、一次粒子の表面状態、粒子構造などによって複雑に支配されている。そのため、粒子径を規定するだけでは本質的に問題の解決を図ることはできず、本発明のように比表面積を特定の範囲に設定することによって初めて作業性や加工性などの実用性能を得ることが可能となる。

ところで一口に作業性と言っても、実際には用いる加工方法によってその意味するところは多少異なる。ただし、いずれの場合においても共通して言えることは、プラスチックに必要な可塑剤量が少量である方が配合面での自由度が高く、また得られるプラスチックも低粘度になり、作業性が良好であると言える。

そして各用途によってプラスチックの加工方法が異なってくるため、それぞれの加工方法に応じた調整が必要となる。それは概してプラスチックに加わる剪断速度に応じて粘度特性を最適化することにより行われる。

例えばディップ塗装では塗装したい物品を静置したプラスチックに浸漬して引き上げることにより塗装を行うため、プラスチックには高い剪断速度が加わらない。したがってこの場合は、低い剪断速度下において低粘度であることが好ましい。

別の例では、カレンダー加工により製造される壁紙やクロス等の場合、高速で稼働するライン上でプラスチックの塗布を行うため、プラスチックにはやや高い剪断速度が加わっている。したがってこの場合は、やや高い剪断速度下において低粘度であることが好ましい。

またエアレススプレー塗装などの場合には、プラスチックに非常に高い圧力を加えてノズルから霧状に噴霧して塗装を行うため、非常に高い剪断速度がプラスチックに加えられている。したがってこの場合は、非常に高い剪断速度下において低粘度であることが好ましい。

いずれの場合にも、プラスチックの粘度を絶対的に下げるためには、重合体微粒子の比表面積を前記特定の範囲内に設定することが必要であり、これに種々の性状の無機充填材などを配合することによって任意の剪断速度下での所望の粘度に調整することが可能となる。

本発明のプラスチック用重合体微粒子は、ハロゲン原子を含有しない非ハロゲン系重合体であり、アクリル系重合体、スチレン系重合体、ブタジエン系重合体、酢酸ビニル系重合体を挙げることができる。またこれらの共重合体、たとえばスチレ

ン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル-酢酸ビニル共重合体も挙げることができる。

これらの重合体は用途に応じて選択することができ、例えば高いゴム弾性を必要とする場合にはスチレン-ブタジエン共重合体を利用し、可塑剤に対する高い相溶性を必要とする場合にはアクリル系重合体またはアクリル-酢酸ビニル共重合体を利用することができる。

本発明のプラスチック用重合体微粒子には、アクリル系重合体を用いることが好ましい。アクリル系重合体の中でも、これを与えるモノマーとしてアルキルメタクリレート及び／又はアルキルアクリレート（以下適宜「アルキル（メタ）アクリレート」という）が50モル%以上からなる重合体であることがさらに好ましい。すなわち、アルキル（メタ）アクリレート単位を50モル%以上含有する重合体であることが好ましい。

アルキル（メタ）アクリレートは、非ハロゲン系重合体を与えるモノマーの中でもその種類が豊富であるため、容易に、幅広い範囲にわたって所望のガラス転移温度や溶解度パラメーターをもつ共重合体を調製することができる。

したがって、このようなアクリル系重合体をプラスチック用重合体微粒子に用いることにより、重合体微粒子と可塑剤との相溶性を所望の範囲にコントロールすることができ、プラスチックにおいて重要な貯蔵安定性と成膜あるいは成形後の可塑剤保持性との両立を図ることが容易となる。

また重合体微粒子を構成する重合体のガラス転移温度を適宜調整することにより、用途に応じた硬度、強度、伸度、弾性率を有する塗膜あるいは成形品を得ることが可能である。

重合体微粒子を構成する重合体のアルキル（メタ）アクリレート単位の含有量が50mol%以上であれば、上記のようなアクリル系重合体の特徴が発現しやすく、プラスチック用重合体の設計の自由度が高くなる。

上述のアルキル（メタ）アクリレートの具体例としては、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）

アクリレート等の直鎖アルキルアルコールの（メタ）アクリレート類、あるいはシクロヘキシル（メタ）アクリレート等の環式アルキルアルコールの（メタ）アクリレート類などが挙げられる。

中でも好ましくはメチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレートである。これらのモノマーは容易に入手することができ、工業的な実用化の点で好適である。ただし上記のモノマーに限定されるものではない。

またこれ以外のモノマーの具体例としては、例えばメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、メタクリル酸2-サクシノロイルオキシエチル-2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、メタクリル酸2-マレイノロイルオキシエチル-2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、メタクリル酸2-フタロイルオキシエチル-2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、メタクリル酸2-ヘキサヒドロフタロイルオキシエチル-2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のカルボキシル基含有モノマー、アリルスルホン酸等のスルホン酸基含有モノマー、アセトアセトキエチル（メタ）アクリレート等のカルボニル基含有（メタ）アクリレート類、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシル基含有（メタ）アクリレート類、グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有（メタ）アクリレート類、*N*-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、*N*-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基含有（メタ）アクリレート類、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート類、さらにアクリルアミド及びその誘導体として例えばジアセトンアクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メトキシメチルアクリルアミド、*N*-エトキシメチルアクリルアミド、*N*-ブトキシメチルアクリルアミド等、さらにはスチレン及びその誘導体、酢酸ビニル、ウレタン変性アクリレート類、エポキシ変性アクリレート類、シリコーン変性アクリレート類、等が広く利用可能であり、用途に応じて

使い分けることが可能である。

本発明のプラスチック用重合体微粒子は、その粒子中心部から表層部にかけて同心円状に２段階以上の組成の異なる重合体層を有するものであることが好ましい。

塩化ビニル系重合体では、分子間に作用する凝集力が強いため、上記のような同心円状の多層の粒子構造を用いなくても可塑剤の侵入速度が低く、プラスチック組成物の貯蔵安定性が良好である。これに対して、一般に、アクリル系重合体などの非ハロゲン系重合体では分子間の凝集力が弱いため可塑剤が浸入しやすい。上記のように組成の異なる重合体成分を用いて粒子の中心部から表層部にかけて同心円状に２段階以上の重合体層を有する粒子構造を形成することにより、可塑剤の侵入を遅延することが可能になる。この手法により、非ハロゲン系重合体微粒子を用いる場合であっても、貯蔵安定性や加熱成形性、可塑剤保持性等の特性を向上させることができる。

このような粒子構造の具体例として、例えばコア重合体とシェル重合体の２層から成るコアシェル型や、３段階以上の層構造から成る多段階型、あるいはこれらの各層を非常に薄くして連続的に近い組成変化を有するグラディエント型などが挙げられる。中でも、重合体粒子の調製の容易さの点からコアシェル型の粒子構造が好ましいが、これに限定されるものではない。

このような粒子構造においては、可塑剤に対する重合体の相溶性が粒子表面に近い外層より粒子中心に近い内層が高いことが好ましい。このような構成とすることにより、プラスチックの貯蔵安定性が向上し、また加熱時の可塑剤による重合体微粒子の膨潤・溶解が速やかに行われ、さらに成膜や成形後においては可塑剤がブリードアウトし難くなる。

プラスチック用重合体粒子は、水性媒体中での乳化重合、シード乳化重合、ソープフリー乳化重合、懸濁重合、微細懸濁重合などの重合技術を利用して製造することが可能である。また水系媒体でない場合には、有機媒体中での分散重合、あるいは水／有機混合媒体中での分散重合、さらには有機媒体中での沈殿重合などが利用可能である。また目的に応じてこれらの重合技術を複数個組み合わせた複合的な重合技術を用いてもよい。

特に、コアシェル型、多段型、グラディエント型などの粒子構造を有する重合体

微粒子を製造したい場合には、これらの重合技術のうち、水系媒体中での、乳化重合、シード乳化重合、ソープフリー乳化重合を用いることが実用的であり、粒子構造を制御しやすい点、また得られる重合体の分子量が高く塗膜や成形物の物性が良好になる点などから好ましい。また、粒径が比較的大きい一次粒子を得る点からは、ソープフリー乳化重合、微細懸濁重合が好ましい。

これらの重合技術により得られる重合体微粒子は、媒体液中に分散された分散液として得られることが一般的であるため、重合体分散液から重合体微粒子を回収する工程が必要になる。この回収工程に用いられる方法としては、噴霧乾燥法（スプレードライ法）、凝固法、凍結乾燥法、遠心分離法、濾過法など公知の方法を利用することが可能である。中でも噴霧乾燥法は粒子の性状を制御しやすい点や生産性などの点で優れている。

本発明の重合体微粒子は、比表面積の値が $0.6 \sim 20.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内であれば、その二次構造及びそれ以上の高次構造については特に制限しない。例えば一次粒子が弱い凝集力で凝集した二次粒子、一次粒子が強い凝集力で凝集した二次粒子、熱により相互に融着した二次粒子といった二次粒子構造をとることが可能であり、さらにはこれらの二次粒子を顆粒化などの処理によってより高次粒子の構造をもたせることも可能である。

これらの高次粒子の構造は、用途やその要求に応じて適宜設計され、例えば重合体微粒子の粉立ちを抑制したり流動性を高める等、作業性を改善する目的で行ったり、重合体微粒子の可塑剤に対する分散状態を改質する等、物性の改善のために行うことができる。

本発明のプラスチック用重合体微粒子は、二次粒子あるいは高次粒子を構成する一次粒子の平均粒子径が 500 nm 以上であることが好ましい。重合体微粒子の比表面積は、一次粒子の粒子径だけでなく、その粒度分布、一次粒子どうしの融着度合い、二次あるいは高次構造、などの諸因子により複雑に影響されるため、一次粒子径だけで一意的に決定するものではないが、一次粒子が平均 500 nm 以上であればその他の要因を調整して重合体微粒子の比表面積を所望の範囲にすることが容易になる。また、短時間での速やかな溶融、成膜あるいは成形を実現するために一次粒子の平均粒子径は $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

特定の比表面積を持つ本発明のプラスチック用重合体微粒子の製造方法としては、以下のような手法が挙げられる。

①一次粒子径が比較的大きな重合体の分散液を調製した後、粒子間の熱融着の程度が少なくなるような条件下で乾燥する方法。

②一次粒子径が比較的小さな重合体の分散液を調製した後、粒子間の熱融着の程度が大きくなるような条件下で乾燥する方法。

③一次粒子径が比較的大きく、かつ粒子表面に微細孔を有する重合体の分散液を調製した後、粒子間の熱融着の程度が少なくなるような条件下で乾燥する方法。

④一次粒子径が比較的大きな重合体の分散液を調製し、その分散液に、熱融着しやすいバインダー成分を添加した後、乾燥する方法。

一次粒子径が比較的大きな重合体粒子を得るためには、例えばソープフリー乳化重合や微細懸濁重合などの重合手法を用いることができる。これらの手法によって得られる重合体粒子は、乳化剤を用いて行われる乳化重合に較べて、約10倍以上の大きな粒子径を持つ重合体粒子が得られる。ただしここでソープフリー乳化重合とは、重合体粒子の形成開始段階において乳化剤を含有しないことを特徴とする重合方法を意味し、いったん重合体粒子が形成開始された後、すなわち粒子成長段階においては乳化剤を用いて重合しても構わないものとする。

逆に、一次粒子径が比較的小さな重合体を得るためには、乳化剤を用いた乳化重合、すなわち重合体粒子の形成開始時において乳化剤を含有することを特徴とする重合方法を用いることができる。

比表面積が特定の範囲内にあり、吸油量も特定値以下である本発明の重合体微粒子の製造方法としては以下のような手法が挙げられる。

①重合体の分散液を乾燥する際に、急激な乾燥を避けるために、乾燥室での滞在時間をできるだけ長めにする方法。

②重合体の分散液を乾燥する際に、急激な乾燥を避けるために、分散媒の蒸発温度と乾燥室の雰囲気温度との差を小さくする方法。

③重合体の分散液を乾燥する際に、分散媒が容易に蒸発することができるよう、一次粒子径が大きな重合体の分散液を調製し、かつ一次粒子どうしの過度の熱融着が発生しにくいように重合体のガラス転移温度以下の乾燥温度で乾燥する方法。

重合体微粒子の吸油量が大きすぎる場合の多くは、乾燥された重合体微粒子の中央部に、分散媒の蒸発時に形成された大きな中空構造が存在するためである。上記の手法によれば、このような中空構造の形成を抑制することができる。

重合体の分子量、ガラス転移温度、粒子形状、粒子径、粒子構造、表面構造などに応じて、上記の手法を適宜選択し、必要により組み合わせて行うことにより、比表面積と吸油量の両方が所望の特定の範囲にある重合体微粒子を調製することができる。

なかでも、工業レベルで最も制御しやすく、高い生産性で製造できる手法としては、次の製造方法を実施することが好ましい。

まず、ソープフリー乳化重合もしくは微細懸濁重合によって、一次粒子の平均粒子径が500nm以上の重合体の水分散液を製造する。好ましくは平均粒子径を10μm以下とする。

次に、この分散液をスプレードライによって、乾燥室の雰囲気温度が〔重合体のガラス転移温度(°C) + 20°C〕以下、より好ましくは重合体のガラス転移温度以下で、かつ50°C以上の条件で乾燥する。

なお、微細懸濁重合と懸濁重合の違いについて明確な学問上の定義は無いが、一般に懸濁重合が粒子径100μm台の粒子を得る手法であるのに対して、微細懸濁重合は粒子径が数μm～数十μm程度の相対的に小さな粒子を得るために用いられる。製造上の相違点としては、懸濁重合においては分散剤および分散助剤の使用量が相対的に少なく、また攪拌以外の特別な分散装置を必要としないが、微細懸濁重合においては分散剤や分散助剤の使用量が相対的に多いか、或いは最適な分散剤の選択が必要であり、また攪拌以外の特別な分散装置を用いてモノマーの微細化を行う場合が多い。特別な分散装置とは高圧ホモジナイザーや超音波ホモジナイザー等の各種ホモジナイザー類、もしくはSPG膜などの多孔質膜などが挙げられるがこれに限定されるものではない。

本発明のプラスチック組成物は、用途に応じて、重合体微粒子と可塑剤の他にさらに適宜、無機充填材を配合することができる。

用いる無機充填材は、用途に応じて適宜選択することが可能である。例えば、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、バライタ、クレー、コロイダルシリカ、マイ

カ粉、珪砂、珪藻土、カオリン、タルク、ペンナイト、ガラス粉末、酸化アルミニウム等の充填材、酸化チタン、カーボンブラック等の顔料等である。なかでも汎用性や価格、取り扱い性、比重、品揃えの豊富さ等の点から、炭酸カルシウムが好ましいが、これらに限定されるものではない。

ところで、前述したように、プラスチックはその加工方法によって、プラスチックに加わる剪断速度が大きく異なってくる。特に、エアレススプレーによる塗布においては、プラスチックに加えられる剪断速度は非常に高く、従来の非ハロゲン系プラスチックはエアレススプレーへの加工適性が著しく低い。エアレススプレー塗装は、自動車の車体においてそのフロア下部やホイールハウス部等に耐チッピング性、防錆、防音等を付与する目的で塗布されるアンダーコート材や、車体を構成する鋼板の接合部や継目部等に水密性、気密性、防塵性、防錆性、制振性等を付与する目的で塗布されるボディーシーラー材を塗布する際に最も好適な方法として一般的に実施されている。

本発明によれば、エアレススプレー塗装をはじめとする高剪断力が加わる加工方法に対して好適な、優れた粘度特性を有する非ハロゲン系プラスチック組成物を提供することができる。その詳細を以下に説明する。

エアレススプレー塗装等の高剪断力が加わる加工方法に好適な本発明の非ハロゲン系プラスチック組成物は、塩化ビニル系重合体等のハロゲン原子を含有する重合体を含まず、平均粒径が 500 nm 以上の一次粒子から構成されるアクリル系重合体微粒子、可塑剤および無機充填材を含有するアクリル系プラスチックであって、剪断速度 10000 sec^{-1} で測定した粘度が $0.1\sim 1.0\text{ Pa}\cdot\text{s}$ (25°C)であり、且つ剪断速度 0.42 sec^{-1} における粘度が $100\sim 1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ (25°C)である。

高剪断力が加わる加工方法に好適な本発明のプラスチック組成物は、剪断速度 10000 sec^{-1} で測定した粘度が $0.1\sim 1.0\text{ Pa}\cdot\text{s}$ (25°C)であることが好ましい。この剪断速度での粘度が高すぎる場合には、エアレススプレーによる高い剪断速度を受けた時に高粘度であるため、細かな霧化が困難となり、均一で平滑な塗装面が得られにくい。またこの剪断速度での粘度が低すぎる場合には、通常のエアレススプレー塗装条件では霧化した粒子が飛散しやすくなり、かえって塗装

作業性を損なうことになる。したがって、剪断速度 10000 sec^{-1} での粘度は $0.1 \sim 1.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (25°C) であることが好ましく、 $0.3 \sim 0.8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (25°C) がより好ましい。このような範囲内にあることが、塗布膜厚やスプレー条件によらず均一な塗装ができるため好適である。

なお、上記以外の粘度範囲にある場合でも、エアレスプレー塗装は比較的困難になるものの、剪断速度が比較的低い塗装方法であれば支障はないため利用可能である。

また、高剪断力が加わる加工方法に好適な本発明のプラスチゾル組成物は、剪断速度 0.42 sec^{-1} における粘度が $100 \sim 1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (25°C) であることが好ましい。この剪断速度での粘度が低すぎる場合には、塗装されたプラスチゾル組成物が静止時にタレを生じるため、例えば耐チップング性塗膜として必要なだけの十分な厚みを持った塗膜を形成することが困難となる。逆に粘度が高すぎる場合には、ヨリが生じて仕上がり外観が低下しやすい。したがって、剪断速度 0.42 sec^{-1} における粘度は $100 \sim 1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (25°C) であることが好ましく、 $200 \sim 600 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ がより好ましい。このような範囲内にあることが、塗布膜厚やスプレー条件によらず均一な塗装ができるため好適である。

高剪断力が加わる加工方法に好適な本発明のプラスチゾル組成物において、重合体微粒子はアクリル系重合体からなるものが好ましく、前述のアクリル系重合体を挙げることができる。中でもアルキル（メタ）アクリレート単位を $50 \text{ mol}\%$ 以上含有する重合体が好ましい。

また、重合体微粒子は、一次粒子が複数集まって形成された凝集粒子からなり、このような重合体微粒子を構成する一次粒子の平均粒子径は前述と同様に 500 nm 以上であることが好ましい。一次粒子の平均粒子径が 500 nm 以上であれば、重合体微粒子の比表面積を所望の範囲にすることが容易であり、目的とするプラスチゾルのレオロジー特性を実現できる。また、短時間での速やかな溶融・成膜を実現するために一次粒子の平均粒子径は $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

高剪断力が加わる加工方法に好適な本発明のプラスチゾル組成物に用いる無機充填材は特に限定されないが、前述の無機充填材や顔料を用いることができる。好ましくは、平均粒子径が $2.0 \mu\text{m}$ 未満の無機充填材（C1）と平均粒子径 $2.0 \mu\text{m}$

m以上の無機充填材（C2）とを、質量比率にして30/70～70/30の範囲内で併用することが高剪断力が加わる加工方法に好適である。

平均粒子径が2.0 μ m未満の無機充填材（C1）は低剪断速度での粘度を上げるのに有効であり、塗布されたプラスチックのタレ防止剤として機能する。無機充填材（C1）の上記質量比率が30/70～70/30の範囲内にあることによって、効率よくタレ防止効果を得ることができる。すなわち、高剪断速度下では十分に低粘度でありながら、低剪断速度においてはタレを防止するのに充分なだけのチキソ性を付与することができる。

また平均粒子径が2.0 μ m以上の無機充填材（C2）は高剪断速度での粘度を下げるのに有効であり、エアレススプレー適性を高める機能をもつ。無機充填材（C2）の上記質量比率が30/70～70/30の範囲内にあることによって、効率よくエアレススプレー適性を向上することができる。

以上に説明した構成とすることにより、エアレススプレー等の高剪断力が加わる加工方法に特に好適なプラスチック組成物を提供することができる。

本発明で用いる可塑剤は特に限定されず、プラスチックの用途や加工方法によって適宜選択されるが、全可塑剤の50質量%以上が炭素数7～10の脂肪族アルコールのフタル酸ジエステルであることが好ましい。これはフタル酸ジエステル化合物が工業的に容易に製造でき、安価で入手しやすいため、経済的な利点が大きいためである。また炭素数が6以下の脂肪族アルコールのフタル酸ジエステルに較べて沸点や蒸気圧が低く、プラスチックを加熱成膜する過程における揮散の可能性がきわめて低いからである。また炭素数が11以上の脂肪族アルコールのフタル酸ジエステルに較べて極性が高く、かつ分子量が低いため、加熱成膜時に重合体微粒子を良好に可塑化し、強度や伸度をはじめとする塗膜物性の向上が可能だからである。このような可塑剤の例としては、ジ-2-エチルヘキシルフタレート（DOP）、ジ-*i*-ノニルフタレート（DINP）、ジ-*n*-ノニルフタレート（DNP）、ジ-*i*-デシルフタレート（DIDP）等が挙げられる。

これ以外の可塑剤としては、ジ-*n*-ブチルフタレート（DBP）、ジヘキシルフタレート、ジオクチルフタレート等のジアルキルフタレート系、ブチルベンジルフタレート（BBP）といったアルキルベンジルフタレート等のアルキルアリール

フタレート系、ジベンジルフタレート等のジアリールフタレート系、ジブチルアジベートやジオクチルアジベート（DOA）等のアジピン酸エステル、ジブチルセバケート、ジオクチルセバケート（DOS）等の二塩基酸エステル系、あるいはリン酸トリクレシル等のリン酸トリアリール系、リン酸トリアルキル系、リン酸アルキルアリール系、エーテル系、ポリエステル系、エポキシ化アマニ油、エポキシ化大豆油等の大豆油系、アセチルトリブチルシトレート（ATBC）等のクエン酸エステル系、グリセリンの脂肪酸エステル系等、ポリエーテル系など広く用いることが可能である。

これらはそれぞれの可塑剤に応じた特色、すなわち耐寒性、難燃性、耐油性、低粘度、低チキソ性等を、プラスチック組成物に要求される物性に応じて配合することができる。

またこれらの可塑剤は1種を単独で用いるだけでなく、目的に応じて2種以上の可塑剤を混合して用いることも可能である。

可塑剤と重合体微粒子の配合割合は、得られるプラスチック組成物の用途や加工方法によって適当な配合割合が異なるため適宜選択すればよい。一般には、塗膜や成形体の物性、プラスチックの粘度特性の点から、重合体微粒子100質量部に対して可塑剤50～300質量部が好ましく、60～200質量部がより好ましく、80～200質量部が特に好ましい。また、充填材の配合割合も用途や加工方法等によって適宜設定されるが、例えば重合体微粒子100質量部に対して充填材50～400質量部の範囲で配合することができる。

本発明の非ハロゲン系プラスチック組成物には、さらに必要に応じて種々の添加剤を加えることが可能である。例えば、ミネラルターベン、ミネラルスピリット等の希釈剤や、消泡剤、防黴剤、防臭剤、抗菌剤、界面活性剤、滑剤、紫外線吸収剤、香料、発泡剤、レベリング剤、接着剤が挙げられるが、これらに限定されない。

また、本発明の非ハロゲン系プラスチック組成物は、用途によっては密着助剤としてブロックイソシアネート及び／又は活性水素を持つアミノ基を含有するアミノ化合物を配合し、これをカチオン電着板に塗布して用いることができる。このような密着助剤を含有するプラスチックをカチオン電着板に塗布することによって、プラスチック塗膜－密着助剤－カチオン電着板の3者が化学的に結合されて強固に密

着された塗膜を形成することができ、これによって例えば塗膜の耐チップング性や制振性、防水性等が向上する効果が得られる。

本発明の非ハロゲン系プラスチック組成物を用いて得られた物品としては、種々の成膜品や成形品等が挙げられるが特に限定されず、壁紙、自動車用アンダーコート、自動車用ボディーシーラー、カーペットバックキグ材、床材、塗料、玩具等の広範な分野で使用可能である。

特に本発明によれば、プラスチックの粘度特性が制御されているため、コーティング用途やシーリング用途、特に自動車のボディーシーラー用途及びアンダーコート用途において優れた加工性を有したプラスチック組成物を提供することができる。

実施例

以下、本発明を実施例を用いて説明する。

実施例中の評価方法は以下の通りである。

〔一次粒子径〕

重合体微粒子の一次粒子径は、堀場製作所(株)製レーザー回折・散乱式粒度分布計 LA-910 を用いて測定した。なお測定にあたり、分散媒には純水を用い、また本装置に付属の超音波発信器にて2分間超音波を照射して粒子どうしの凝集がないようにして測定を行った。

〔比表面積〕

重合体微粒子の表面積を窒素吸着式表面積測定器（堀場製作所（株）製、SA-6200）を用いて測定し、重合体微粒子1gあたりの比表面積（単位： m^2/g ）を算出した。

〔吸油量〕

重合体微粒子の吸油量（単位： ml/g ）をJIS K-5101に記載された方法により測定した。

〔最小可塑剤量〕

重合体微粒子100質量部に可塑剤（ジイソノニルフタレート（DINP））を徐々に配合し、流動性が生じた時点をもってプラスチックの形成に最低限必要な最小可塑剤量（単位：phr）とした。

〔低剪断速度での粘度測定〕

得られたプラスチゾル組成物を恒温水槽にて25℃に調温した後、Brookfield粘度計（東機産業（株）製、BH型粘度計、7号ロータ）を用いて、回転数2rpmにおいて粘度（単位： $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ）を測定した。この時の剪断速度は0.42 sec^{-1} に相当する。

〔貯蔵安定性〕

得られたプラスチゾル組成物を30℃の恒温槽にて保温し、1週間後に取り出して粘度を測定した。この粘度測定値とプラスチゾル組成物製造直後に測定した粘度を用いて、プラスチゾルの増粘率（単位：%）を以下のようにして計算した。ただしここで言う粘度とは低剪断速度での粘度のことである。

$$(\text{30℃で1時間保温後の粘度} / \text{初期の粘度}) \times 100 (\%)$$

〔成形体の強度の測定〕

得られたプラスチゾル組成物を、剥離紙を貼ったガラス板の上に2mm厚で塗布し、180℃のオーブンにて10分間加熱して成形させ、均一な塗膜を得た。この塗膜を剥離した後、JIS K-7113の手法に従い、ダンベル形状3号形に裁断して試験片とし、テンシロン測定器により硬化塗膜の強度（単位： MPa ）の測定を行った。なお、試験速度は200mm/分、ロードセル定格980N、測定した時の環境温度は25℃であった。

〔高剪断速度での粘度測定〕

得られたプラスチゾル組成物を恒温水槽にて25℃に調温した後、ハーキュレス高剪断粘度計（熊谷理機工業（株）製）にて粘度測定を行った。測定条件はC型ボブを用い、0rpmから開始して8800rpmまで30秒かけて連続的に回転数を上昇させた時の粘度変化を測定した。この時の剪断速度は最高で約38000 sec^{-1} であるが、ここでは得られた剪断速度-粘度のグラフより、剪断速度が10000 sec^{-1} の時の粘度を読みとった。

〔エアレススプレー適性〕

カチオン電着板（ダル鋼板にエポキシ系のカチオン型電着塗料を塗布したもの）に対して、実施例および比較例の各プラスチゾル組成物を、ノズルチップGGO-517（日本グレイ（株）製、チップ口径0.432mm）を装着したエアレススプレーガンを用いて塗装した。塗装ガンは試験板より約30cm離れた距離で噴霧

し、カチオン電着板に対して直角になるようにした。噴霧圧力は13.0 MPa、温度は約25℃であった。エアレススプレー適性を以下のように評価した。

◎：ゾルが細かい霧となって噴霧される。エアレススプレー適性が良好。

○：霧化されたゾルの液滴がやや粗いが、エアレススプレー適性がほぼ良好。

△：上記の条件では噴出が困難であり、エアレススプレー適性は低い、エアレススプレー以外の加工方法においては良好に利用可能。

〔耐タレ性〕

上記により塗布された試験板を垂直に立てて30分放置した後、140℃で20分加熱を行い成膜させた。そして塗膜にタレが発生しない最も厚いの膜厚（タレ限界膜厚）を測定した。測定した膜厚により以下のように評価した。

◎：4 mm以上。耐タレ性良好。

○：2 mm以上4 mm未満。耐タレ性ほぼ良好。

△：2 mm未満。耐タレ性やや劣るが、エアレススプレー以外の加工方法であれば良好に利用可能。

〔密着性〕

上記のエアレススプレー適性試験と同様にして、塗布膜厚が1000 μmになるように塗布し、次いで140℃×20分加熱を行い、成膜した。この塗装試験板に縦横に2 mm間隔でそれぞれ11本の平行線を金属面に達するまでナイフで入れ、4 cm²の中に10×10=100個の柵目ができるように基盤目状の切り傷を付けた。この塗布面にセロハンテープを当ててしっかりと密着させた後、勢い良く引っ張って剥離させ、カチオン電着板から剥離してセロハンテープに付着したプラスチックゾル組成物塗膜の柵目数を数えた。塗膜が剥離した柵目数により以下のように評価した。

◎：10個以下

○：11～30個

×：31個以上

〔実施例1〕重合体微粒子（A1）の調製

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗、冷却管を装備した5リットルの4つ口フラスコに、純水1414 gを入れ、30分間十分に窒素ガスを通気し、純水

中の溶存酸素を置換した。窒素ガス通気を停止した後、メチルメタクリレート45.6 g、n-ブチルメタクリレート34.9 gを入れ、150 rpmで攪拌しながら80℃に昇温した。内温が80℃に達した時点で、28 gの純水に溶解した過硫酸カリウム0.70 gを一度に添加し、ソープフリー乳化重合を開始した。そのまま80℃にて攪拌を60分継続し、シード粒子分散液を得た。

引き続きこのシード粒子分散液に対して、モノマー乳化液（メチルメタクリレート638.4 g、n-ブチルメタクリレート487.8 g、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ベレックスO-T P）9.80 g、純水490.0 gを混合攪拌して乳化したもの）を3時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

引き続きこの重合体分散液に対して、モノマー乳化液（メチルメタクリレート294.6 g、i-ブチルメタクリレート179.1 g、メタクリル酸14.5 g、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ベレックスO-T P）4.20 g、純水210.0 gを混合攪拌して乳化したもの）を1.5時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

得られた重合体分散液を室温まで冷却した後、スプレードライヤー（大川原化工機（株）製、L-8型）を用いて、入口温度170℃、出口温度75℃、アトマイザ回転数25000 rpmにて噴霧乾燥し、重合体微粒子（A1）を得た。

〔実施例2〕重合体微粒子（A2）の調製

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗、冷却管を装備した5リットルの4つ口フラスコに、純水720 gを入れ、30分間十分に窒素ガスを通気し、純水中の溶存酸素を置換した。窒素ガス通気を停止した後、メチルメタクリレート45.6 g、n-ブチルメタクリレート34.9 gを入れ、150 rpmで攪拌しながら80℃に昇温した。内温が80℃に達した時点で、28 gの純水に溶解した過硫酸カリウム0.70 gを一度に添加し、ソープフリー乳化重合を開始した。そのまま80℃にて攪拌を60分継続し、シード粒子分散液を得た。

引き続きこのシード粒子分散液に対して、モノマー乳化液（メチルメタクリレート638.4 g、n-ブチルメタクリレート487.8 g、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ベレックスO-T P）9.80 g、純水

490.0 gを混合攪拌して乳化したもの)を3時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

引き続きこの重合体分散液に対して、モノマー乳化液(メチルメタクリレート294.6 g、*i*-ブチルメタクリレート179.1 g、メタクリル酸14.5 g、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名:ベレックスO-T P)4.20 g、純水210.0 gを混合攪拌して乳化したもの)を1.5時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

得られた重合体分散液を室温まで冷却した後、スプレードライヤー(大川原化工機(株)製、L-8型)を用いて、入口温度170℃、出口温度75℃、アトマイザ回転数25000 rpmにて噴霧乾燥し、重合体微粒子(A2)を得た。

[実施例3] 重合体微粒子(A3)の調製

メチルメタクリレート911.8 g、*n*-ブチルメタクリレート696.8 g、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム28.0 g、過酸化ベンゾイル14.0 gを、分散安定剤としてポリアクリル酸ナトリウムを用いて高速攪拌条件下において80℃において微細懸濁重合させ、重合体分散液を得た。

得られた重合体分散液を室温まで冷却した後、スプレードライヤー(大川原化工機(株)製、L-8型)を用いて、入口温度170℃、出口温度75℃、アトマイザ回転数25000 rpmにて噴霧乾燥し、重合体微粒子(A3)を得た。

[実施例4] 重合体微粒子(A4)の調製

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗、冷却管を装備した5リットルの4つ口フラスコに、純水2240 gを入れ、30分間十分に窒素ガスを通気し、純水中の溶存酸素を置換した。窒素ガス通気を停止した後、メチルメタクリレート45.6 g、*n*-ブチルメタクリレート34.9 gを入れ、150 rpmで攪拌しながら80℃に昇温した。内温が80℃に達した時点で、28 gの純水に溶解した過硫酸カリウム0.70 gを一度に添加し、ソープフリー乳化重合を開始した。そのまま80℃にて攪拌を60分継続し、シード粒子分散液を得た。

引き続きこのシード粒子分散液に対して、モノマー乳化液(メチルメタクリレート638.4 g、*n*-ブチルメタクリレート487.8 g、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名:ベレックスO-T P)9.80 g、純水

490.0 gを混合攪拌して乳化したもの)を3時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

引き続きこの重合体分散液に対して、モノマー乳化液(メチルメタクリレート294.6 g、i-ブチルメタクリレート179.1 g、メタクリル酸14.5 g、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名:ベレックスO-T P)4.20 g、純水210.0 gを混合攪拌して乳化したもの)を1.5時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

得られた重合体分散液を室温まで冷却した後、スプレードライヤー(大川原化工機(株)製、L-8型)を用いて、入口温度170℃、出口温度75℃、アトマイザ回転数25000 rpmにて噴霧乾燥し、重合体微粒子(A4)を得た。

[実施例5] 重合体微粒子(A5)の調製

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗、冷却管を装備した5リットルの4つ口フラスコに、純水1414 g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル((株)花王製、商品名:エマルゲン920)14.0 gを入れ、30分間十分に窒素ガスを通気し、純水中の溶存酸素を置換した。窒素ガス通気を停止した後、メチルメタクリレート45.6 g、n-ブチルメタクリレート34.9 gを入れ、150 rpmで攪拌しながら80℃に昇温した。内温が80℃に達した時点で、28 gの純水に溶解した過硫酸カリウム0.70 gを一度に添加し、ソープフリー乳化重合を開始した。そのまま80℃にて攪拌を60分継続し、シード粒子分散液を得た。

引き続きこのシード粒子分散液に対して、モノマー乳化液(メチルメタクリレート638.4 g、n-ブチルメタクリレート487.8 g、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名:ベレックスO-T P)9.80 g、純水490.0 gを混合攪拌して乳化したもの)を3時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

引き続きこの重合体分散液に対して、モノマー乳化液(メチルメタクリレート294.6 g、i-ブチルメタクリレート179.1 g、メタクリル酸14.5 g、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名:ベレックスO-T P)4.20 g、純水210.0 gを混合攪拌して乳化したもの)を1.5時間か

けて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

得られた重合体分散液を室温まで冷却した後、スプレードライヤー（大川原化工機（株）製、L-8型）を用いて、入口温度170℃、出口温度75℃、アトマイザ回転数25000rpmにて噴霧乾燥し、重合体微粒子（A5）を得た。

〔実施例6〕重合体微粒子（A6）の調製

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗、冷却管を装備した5リットルの4つ口フラスコに、純水1120gを入れ、30分間十分に窒素ガスを通気し、純水中の溶存酸素を置換した。窒素ガス通気を停止した後、メチルメタクリレート45.6g、n-ブチルメタクリレート34.9gを入れ、150rpmで攪拌しながら80℃に昇温した。内温が80℃に達した時点で、28gの純水に溶解した過硫酸カリウム0.70gを一度に添加し、ソープフリー乳化重合を開始した。そのまま80℃にて攪拌を60分継続し、シード粒子分散液を得た。

引き続きこのシード粒子分散液に対して、モノマー乳化液（メチルメタクリレート638.4g、n-ブチルメタクリレート487.8g、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ベレックスO-TP）9.80g、純水490.0gを混合攪拌して乳化したもの）を3時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

引き続きこの重合体分散液に対して、モノマー乳化液（メチルメタクリレート193.6g、スチレン218.7g、メタクリル酸14.5g、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ベレックスO-TP）4.20g、純水210.0gを混合攪拌して乳化したもの）を1.5時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

得られた重合体分散液を室温まで冷却した後、スプレードライヤー（大川原化工機（株）製、L-8型）を用いて、入口温度170℃、出口温度75℃、アトマイザ回転数25000rpmにて噴霧乾燥し、重合体微粒子（A6）を得た。

〔比較例1〕重合体微粒子（A7）の調製

メチルメタクリレート911.8g、n-ブチルメタクリレート696.8g、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム14.0g、過酸化ベンゾイル14.0gを、分散安定剤としてポリアクリル酸ナトリウムを用いて高速攪拌条件下において8

0℃において微細懸濁重合させ、重合体分散液を得た。

得られた重合体分散液を室温まで冷却した後、スプレードライヤー（大川原化工機（株）製、L-8型）を用いて、入口温度170℃、出口温度75℃、アトマイザ回転数25000rpmにて噴霧乾燥し、重合体微粒子（A7）を得た。

〔比較例2〕重合体微粒子（A8）の調製

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗、冷却管を装備した5リットルの4つ口フラスコに、純水1414g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（（株）花王製、商品名：エマルゲン930）14.0gを入れ、30分間十分に窒素ガスを通気し、純水中の溶存酸素を置換した。窒素ガス通気を停止した後、メチルメタクリレート45.6g、n-ブチルメタクリレート34.9gを入れ、150rpmで攪拌しながら80℃に昇温した。内温が80℃に達した時点で、28gの純水に溶解した過硫酸カリウム0.70gを一度に添加し、ソープフリー乳化重合を開始した。そのまま80℃にて攪拌を60分継続し、シード粒子分散液を得た。

引き続きこのシード粒子分散液に対して、モノマー乳化液（メチルメタクリレート638.4g、n-ブチルメタクリレート487.8g、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ベレックスO-TP）9.80g、純水490.0gを混合攪拌して乳化したもの）を3時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

引き続きこの重合体分散液に対して、モノマー乳化液（メチルメタクリレート294.6g、i-ブチルメタクリレート179.1g、メタクリル酸14.5g、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ベレックスO-TP）4.20g、純水210.0gを混合攪拌して乳化したもの）を1.5時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

得られた重合体分散液を室温まで冷却した後、スプレードライヤー（大川原化工機（株）製、L-8型）を用いて、入口温度170℃、出口温度75℃、アトマイザ回転数25000rpmにて噴霧乾燥し、重合体微粒子（A8）を得た。

〔比較例3〕重合体微粒子（A9）の調製

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗、冷却管を装備した5リットルの4

つ口フラスコに、純水 1414 g、混合脂肪酸ナトリウム（（株）花王製、商品名：フリーマルセル）28.0 g を入れ、30 分間十分に窒素ガスを通気し、純水中の溶存酸素を置換した。窒素ガス通気を停止した後、メチルメタクリレート 45.6 g、*n*-ブチルメタクリレート 34.9 g を入れ、150 rpm で攪拌しながら 80℃ に昇温した。内温が 80℃ に達した時点で、28 g の純水に溶解した過硫酸カリウム 0.70 g を一度に添加し、ソープフリー乳化重合を開始した。そのまま 80℃ にて攪拌を 60 分継続し、シード粒子分散液を得た。

引き続きこのシード粒子分散液に対して、モノマー乳化液（メチルメタクリレート 638.4 g、*n*-ブチルメタクリレート 487.8 g、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ベレックス O-T P）9.80 g、純水 490.0 g を混合攪拌して乳化したもの）を 3 時間かけて滴下し、引き続き 80℃ にて 1 時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

引き続きこの重合体分散液に対して、モノマー乳化液（メチルメタクリレート 294.6 g、*i*-ブチルメタクリレート 179.1 g、メタクリル酸 14.5 g、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ベレックス O-T P）4.20 g、純水 210.0 g を混合攪拌して乳化したもの）を 1.5 時間かけて滴下し、引き続き 80℃ にて 1 時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

得られた重合体分散液を室温まで冷却した後、スプレードライヤー（大川原化工機（株）製、L-8 型）を用いて、入口温度 170℃、出口温度 75℃、アトマイザ回転数 25000 rpm にて噴霧乾燥し、重合体微粒子（A9）を得た。

〔比較例 4〕

市販されている塩化ビニルホモポリマー重合体微粒子（日本ゼオン（株）製）をふるいを用いて分級し、重合体微粒子（A10）を得た。

〔比較例 5〕

市販されている塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体微粒子（日本ゼオン（株）製）をふるいを用いて分級し、重合体微粒子（A11）を得た。

〔実施例 7～13〕重合体微粒子（A12）～（A18）の調製

モノマー組成を表 1 記載の組成に変更した以外は、重合体微粒子（A1）の調製方法と同様にして、それぞれ重合体微粒子（A12）～（A18）を得た。

上述した重合体微粒子（A1）～（A18）の組成、粒子構造、一次粒子径、比表面積、吸油量を表1にまとめて記載する。

（表1）

重合体 番号	重合体組成 (モル%)	粒子 構造	粒子径 (μm)	比表面積 (m^2/g)	吸油量 (ml/g)	最小 可塑剤量 (phr)
A1	(MMA/nBMA) \leftarrow (MMA/iBMA/MAA) 70(65/35) \leftarrow 30(70/30/4)	コアシェル	0.69	8.1	0.70	75
A2	(MMA/nBMA) \leftarrow (MMA/iBMA/MAA) 70(65/35) \leftarrow 30(70/30/4)	コアシェル	1.45	4.5	0.55	60
A3	MMA/nBMA 65/35	均一	8.60	0.8	0.62	70
A4	(MMA/nBMA) \leftarrow (MMA/iBMA/MAA) 70(65/35) \leftarrow 30(70/30/4)	コアシェル	0.48	12.1	0.80	90
A5	(MMA/nBMA) \leftarrow (MMA/iBMA/MAA) 70(65/35) \leftarrow 30(70/30/4)	コアシェル	0.29	17.5	1.00	120
A6	(MMA/nBMA) \leftarrow (MMA/St/MAA) 70(65/35) \leftarrow 30(46/50/4)	コアシェル	1.10	5.6	0.62	70
A7	MMA/nBMA 65/35	均一	18.00	0.4	0.40	50
A8	(MMA/nBMA) \leftarrow (MMA/iBMA/MAA) 70(65/35) \leftarrow 30(70/30/4)	コアシェル	0.21	26.0	1.10	130
A9	(MMA/nBMA) \leftarrow (MMA/iBMA/MAA) 70(65/35) \leftarrow 30(70/30/4)	コアシェル	0.10	50.0	1.20	145
A10	VC	均一	6.30	1.2	0.58	65
A11	VC/VAc	均一	2.20	2.8	0.55	65
A12	(MMA/nBMA) \leftarrow (MMA/iBMA/MAA/HEMA) 50(65/35) \leftarrow 50(67/29/2/2)	コアシェル	0.60	5.8	0.64	75
A13	(MMA/nBMA) \leftarrow (MMA/iBMA/MAA/HEMA) 50(65/35) \leftarrow 50(67/29/2/2)	コアシェル	1.06	5.7	0.66	75
A14	(MMA/nBMA) \leftarrow (MMA/iBMA/MAA/HEMA) 50(65/35) \leftarrow 50(67/29/2/2)	コアシェル	1.94	6.1	0.65	75
A15	(MMA/nBMA) \leftarrow (MMA/iBMA/MAA/HEMA) 50(65/35) \leftarrow 50(67/29/2/2)	コアシェル	0.36	5.6	0.66	75
A16	(MMA/nBMA) \leftarrow (MMA/iBMA/MAA/HEMA) 50(65/35) \leftarrow 50(67/29/2/2)	コアシェル	0.12	5.6	0.68	75
A17	(MMA/nBMA/AAEM) \leftarrow (MMA/iBMA/MAA/AAEM) 50(63/35/2) \leftarrow 50(67/29/2/2)	コアシェル	1.06	6.2	0.72	80
A18	(MMA/nBMA/GMA) \leftarrow (MMA/iBMA) 50(63/35/2) \leftarrow 50(70/30)	コアシェル	1.06	7.0	0.68	75

表1の重合体組成における「←」印はコアシェル構造であることを意味し、「←」の左側に記載された組成がコア重合体で、右側に記載された組成がシェル重合体である。また、括弧内の数値はコア重合体またはシェル重合体の共重合組成（モル％）を示し、括弧外の数値はコアシェル構造粒子全体に対するコア重合体またはシェル重合体の構成率（モル％）を示す。

また表1中の略号は以下の通りである。

MMA：メチルメタクリレート

nBMA：n-ブチルメタクリレート

iBMA：i-ブチルメタクリレート

MAA：メタクリル酸

HEMA：2-ヒドロキシエチルメタクリレート

AAEM：アセトアセトキシエチルメタクリレート

GMA：グリシジルメタクリレート

St：スチレン

VC：塩化ビニル

VAc：酢酸ビニル

〔実施例14〕プラスチックゾルの調製

得られた前記重合体微粒子（A1）100質量部に対して、可塑剤としてジイソノニルフタレート（DINP）100質量部を配合し、これを室温にてホモディスパー（特殊機化工業（株）製、製品名：TKホモディスパー）により約3000回転で1分間混練して均一な混合物を得た後、さらに減圧脱泡処理を30分間行い、プラスチックゾル組成物を得た。

〔実施例15～35、比較例6～10〕プラスチックゾルの調製

実施例14と同様にして、重合体微粒子（A2～A18）100質量部に対して、可塑剤および充填材を、表2及び表3記載に従ってそれぞれ配合してプラスチックゾル組成物を得た。また、ブロックイソシアネートあるいはポリアミドポリアミンを配合する場合には、重合体微粒子100質量部に対してそれぞれ5質量部ずつを配合し、再びホモディスパー（特殊機化工業（株）製、製品名：TKホモディスパー）により約3000回転で1分間混練して均一な混合物を得た後、さらに減圧脱泡処

理を30分間行い、プラスチック組成物を得た。

なお、表2は充填材を用いずに重合体微粒子と可塑剤のみからなるプラスチック組成物の配合例であり、表3は充填材などの成分をさらに配合したプラスチック組成物の配合例である。

(表2)

	重合体 微粒子	DINP (質量部)	ハロゲン の有無	低剪断粘度 (Pa·s)	貯蔵安定性 (%)	高剪断粘度 (Pa·s)	強度 (MPa)
実施例14	A1	100	無	8.4	32	—	3.8
実施例15	A2	100	無	8.3	28	—	3.5
実施例16	A3	100	無	6.3	17	—	2.8
実施例17	A4	100	無	17.1	48	—	3.3
実施例18	A5	100	無	16.5	55	—	3.8
実施例19	A6	100	無	7.6	33	—	2.7
比較例6	A7	100	無	6.5	10	—	0.3
比較例7	A8	100	無	82.7	250	—	1.7
比較例8	A9	100	無	測定オーバー	>200	—	1.5
比較例9	A10	100	有	5.5	17	—	4.8
比較例10	A11	100	有	5.7	13	—	3.2

(表3)

	重合体 微粒子	炭酸カルシウム		DINP (質量部)	ブロック イソシアネート	ポリリジン・ ポリアミン	HDG	低切断 粘度 (Pa・s)	貯蔵 安定性 (%)	高切断 粘度 (Pa・s)	エラスチック・ 適性	耐水性	密着性	強度 (MPa)
		平均粒径(μm) (混合比(%))												
		細粒	粗粒											
実施例 2 0	A 1 2	チタニウムSP150 0.07(50%)	NS#500 4.44(50%)	140	有	有	無	370	5	0.55	◎	◎	○	2.2
実施例 2 1	A 1 3	チタニウムSP150 0.07(50%)	NS#500 4.44(50%)	140	有	有	無	340	4	0.50	◎	◎	○	2.3
実施例 2 2	A 1 4	チタニウムSP150 0.07(50%)	NS#500 4.44(50%)	140	有	有	無	280	7	0.49	◎	◎	○	2.1
実施例 2 3	A 1 3	チタニウムSP150 0.07(100%)	なし	160	有	有	無	585	12	0.28	○	◎	○	2.5
実施例 2 4	A 1 3	チタニウムSP150 0.07(90%)	NS#500 4.44(10%)	140	有	有	無	452	6	0.83	○	◎	○	2.3
実施例 2 5	A 1 3	NS#2300 0.97(100%)	なし	140	有	有	無	166	14	0.60	◎	○	○	2.8
実施例 2 6	A 1 3	チタニウムSP150 0.07(50%)	NS#500 4.44(50%)	130	有	有	無	870	7	0.79	◎	◎	○	2.4
実施例 2 7	A 1 3	チタニウムSP150 0.07(100%)	なし	180	有	有	無	430	14	0.07	△	◎	○	2.7
実施例 2 8	A 1 3	チタニウムSP150 0.07(25%)	NS#500 4.44(75%)	140	有	有	無	152	4	1.30	△	○	○	2.1
実施例 2 9	A 1 3	なし	NS#500 4.44(100%)	140	有	有	無	20	2	0.89	○	△	○	1.9
実施例 3 0	A 1 3	チタニウムSP150 0.07(50%)	NS#500 4.44(50%)	120	有	有	無	1750	7	1.35	△	◎	○	2.2
実施例 3 1	A 1 5	チタニウムSP150 0.07(50%)	NS#500 4.44(50%)	140	有	有	無	1100	7	0.68	◎	◎	○	2.5
実施例 3 2	A 1 6	チタニウムSP150 0.07(50%)	NS#500 4.44(50%)	140	有	有	無	2440	5	1.22	△	◎	○	2.3
実施例 3 3	A 1 7	チタニウムSP150 0.07(50%)	NS#500 4.44(50%)	140	有	無	無	320	4	0.48	◎	◎	◎	2.4
実施例 3 4	A 1 8	チタニウムSP150 0.07(50%)	NS#500 4.44(50%)	140	無	有	無	340	3	0.58	◎	◎	◎	2.2
実施例 3 5	A 1 7	チタニウムSP150 0.07(50%)	NS#500 4.44(50%)	140	無	無	無	300	2	0.46	◎	◎	○	2.1

表3中の略号は、以下の通りである。

ネオライトSP150：竹原化学（株）製、商品名 ネオライトSP150

NS#2300：日東粉化（株）製、商品名 NS#2300

NS#500：日東粉化（株）製、商品名 NS#500

ブロックイソシアネート：共栄社化学（株）製、商品名 AM-801

ポリアミドポリアミン：富士化成（株）製、商品名 トーマイド275

<実施例1（14）及び2（15）の考察>

実施例1及び2は、重合体微粒子（A1、A2）の比表面積が本発明が必要とする範囲内にあり、かつ吸油量、モノマーの種類、粒子構造の点においても好ましい範囲にある。これらの重合体微粒子から得られるプラスチック（実施例14、15）は、いずれもハロゲン含有せず、これより得られる物品もハロゲン含有しないことは言うまでもない。またこれらの重合体微粒子は比表面積および吸油量が最適範囲にあるため、配合に必要な可塑剤量が少なく済み、得られるプラスチックは非常に良好な粘度および貯蔵安定性を有する。また粒子構造もコアシェル型構造であるため、加熱後の成形体の強度も良好であり、作業性と加工性が両立されている。

<実施例3（16）の考察>

実施例3では、重合体微粒子（A3）の比表面積は $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であり本発明が必要とする範囲内にある。したがって得られるプラスチック組成物（実施例16）の粘度は低く良好であり、貯蔵安定性も良好である。また、成形体の強度は、コアシェル型の重合体微粒子（A1、A2）を用いた場合（実施例14、15）に比べてやや低いものの、十分に実用可能な範囲である。

<実施例4（17）の考察>

実施例4では、重合体微粒子（A4）の比表面積は 12.1 で本発明が必要とする範囲内にある。したがって得られるプラスチック組成物（実施例17）の粘度は低く、貯蔵安定性も良好である。なお、一次粒子の平均粒径が $0.48 \mu\text{m}$ で好ましい範囲をやや下まわっているため、一次粒子の平均粒径が 500 nm 以上の重合体微粒子（A1、A2）を用いたプラスチック組成物（実施例14、15）に比べて粘度がやや高めになっているが、十分に実用可能な範囲である。

<実施例5（18）の考察>

実施例 5 では、重合体微粒子 (A 5) の比表面積は 17.5 で本発明が必要とする範囲内にある。したがって得られるプラスチック組成物 (実施例 18) の粘度は低く、貯蔵安定性も良好である。なお、吸油量が 1.00 cc/g で好ましい範囲をやや上まわっているため、プラスチックを得るために必要な最小可塑剤量がやや多くなっているが、十分に実用可能な範囲である。

<実施例 6 (19) の考察>

実施例 6 は、重合体を与えるモノマーとしてアクリル系モノマーだけでなくスチレンを併用しているが、重合体微粒子の比表面積、吸油量、粒子構造といった点ではいずれも本発明が必要とする範囲もしくは好ましい範囲を満足している。アクリル系モノマーのみで得られる重合体微粒子 (A 1、A 2) を用いたプラスチック組成物 (実施例 14、15) に比べると、貯蔵安定性と強度がやや低下するものの、十分に実用可能な範囲である。

<比較例 1 (6) の考察>

比較例 1 では、懸濁重合で製造された重合体微粒子 (A 7) の比表面積が 0.4 m²/g で本発明が必要とする範囲外にある。したがって、少ない可塑剤量でプラスチックを調製できるという利点はあるものの、得られたプラスチック組成物 (実施例 6) を加熱して成形体を得ようとした場合に重合体微粒子の溶解速度が遅く、短時間で均一な成形体を得られず、強度が著しく劣っている。すなわち作業性には優れているといえるが、加工性において極めて不良である。

<比較例 2 (7) 及び 3 (8) の考察>

比較例 2 及び 3 では、コアシェル構造を有するアクリル重合体微粒子 (A 8、A 9) の比表面積が本発明が必要とする範囲外にある。したがって、いずれの場合もプラスチックを得るために必要な最小可塑剤量が非常に多くなり、比較例 2 では 130 質量部、比較例 3 では 145 質量部である。また、プラスチック組成物 (実施例 7、8) の粘度は高粘度となり、作業性がきわめて不良である。

<比較例 4 (9) 及び 5 (10) の考察>

比較例 4 及び 5 は、市販の塩化ビニル系重合体を利用した例である。いずれの場合もハロゲン原子を含有する材料であるため、得られるプラスチック組成物 (比較例 9、10) もハロゲンを含有しており、本発明が目的とする非ハロゲン系材料で

はない。本発明との性能比較の上でこれらの比較例を記載した。

<実施例 20～35 の考察>

実施例 20～35 は、いずれも重合体微粒子の比表面積が本発明が必要とする範囲内のものを用い、無機充填材を配合することによってプラスチック組成物を得た例である。ここではエアレススプレー等の高剪断力が加えられる加工方法に対する作業性について詳細に検討した。以下にその結果について記載する。

<実施例 20 の考察>

実施例 20 のプラスチック組成物は、一次粒子径が 600 nm の重合体微粒子 (A 12) と、平均粒子径が 0.07 μm の無機充填材と平均粒径 4.44 μm の無機充填材との重量比 50 : 50 の配合物とを含有するものである。無機充填材の粒度分布が最適範囲にあり、得られるプラスチック組成物の粘度が高剪断速度 (1000 s^{-1}) で 0.55 Pa \cdot s で低剪断速度 (0.42 s^{-1}) で 370 Pa \cdot s と最適範囲にあるため、エアレススプレー適性は良好で、凹凸のない平滑な塗装面が得られ、また塗料のタレなども発生せず、きわめて良好な塗布膜が得られた。またここではブロックイソシアネートとポリアミドポリアミンを配合してあるため、カチオン電着板に対する密着性も良好であった。

<実施例 21、22 の考察>

実施例 21 及び 22 は、実施例 20 よりも一次粒子径の大きな重合体微粒子 (A 13) 及び (A 14) をそれぞれ用いた例である。ここで用いた無機充填材は、実施例 20 と同じものを同じ比率で配合した。これらの場合においても、高剪断速度時の粘度および低剪断速度時の粘度ともに最適範囲にあり、エアレススプレー適性をはじめ非常に良好な評価結果が得られた。したがってこの程度の粒子径の重合体微粒子を用いれば、良好な結果が得られることがわかる。

<実施例 23、24 の考察>

実施例 23 は、実施例 21 と同じ重合体微粒子を用いているが、無機充填材を粒子径の小さなものだけにし、また可塑剤の量を増やした例である。この場合、高剪断速度時の粘度が最も好ましい範囲よりやや低いものの十分に好ましい範囲にあり、エアレススプレー適性をはじめ良好な結果が得られた。

また実施例 24 は、実施例 21 と同じ重合体微粒子と無機充填材を用いているが、

無機充填材の配合比率を変えた例である。この場合、高剪断粘度が最も好ましい範囲よりやや高いものの、十分に好ましい範囲にあり、エアレススプレー適性をはじめ良好な結果が得られた。

＜実施例 25、26 の考察＞

実施例 25 は、実施例 21 と同じ重合体微粒子を用いているが、無機充填材についてはその粒子径を変えて平均中継 $0.97\ \mu\text{m}$ の無機充填材のみにした例である。この場合、低剪断速度時の粘度が最も好ましい範囲よりやや低いものの十分に好ましい範囲にあり、良好な評価結果が得られた。

また実施例 26 は、実施例 21 と同じ重合体微粒子と無機充填材を用いているが、可塑剤の量を少なくした例である。この場合、低剪断時の粘度が最も好ましい範囲よりやや高いものの、十分に好ましい範囲にあり、良好な評価結果が得られた。

＜実施例 27、28 の考察＞

実施例 27 は、実施例 23 と同じ重合体微粒子と無機充填材を用いているが、可塑剤の量を大幅に増量して 180 重量部とした場合である。低剪断速度時の粘度は最適な範囲にあるが、高剪断速度時の粘度は好ましい範囲を満たしておらず、その結果、エアレススプレーにおいてプラスチックの飛び散りが増えるなどしてエアレススプレー適性が劣っていた。しかし本発明が必要とする比表面積を満足しているため、エアレススプレー以外の加工方法については良好に使用可能である。

実施例 28 は、実施例 21 と同じ重合体微粒子と無機充填材を用いているが、無機充填材の配合比率が異なり、平均粒子径が $2\ \mu\text{m}$ 以下の無機充填材が全無機充填材中の 25 質量% しかない。したがって低剪断時の粘度は本願発明の好ましい条件を満たしているものの、高剪断速度時の粘度が好ましい範囲を超えており、プラスチック組成物が微粒子化されにくく、エアレススプレーの実施が困難となった。しかしながらこの場合も、本発明が必要とする比表面積を満足しているため、エアレススプレー以外の加工方法については良好に使用可能である。

＜実施例 29、30 の考察＞

実施例 29 は、実施例 21 と同じ重合体微粒子を用いているが、平均粒子径が $4.44\ \mu\text{m}$ の無機充填材のみを用いた場合である。この場合、高剪断速度時の粘度は好ましい範囲にあったが低剪断速度時の粘度が低いため、耐タレ性がやや劣り、塗

布膜パターンがやや乱れていた。しかし本発明が必要とする比表面積を満足しているため、エアレススプレー以外の加工方法については良好に使用可能である。

実施例 30 は、実施例 21 と同じ重合体微粒子と無機充填材を用いているが、可塑剤の量を 120 質量部に減らした例である。この場合には低剪断速度時の粘度も高剪断速度時の粘度も好ましい範囲を外れているため、エアレススプレーの実施が困難であった。しかしながらこの場合も、本発明が必要とする比表面積を満足しているため、エアレススプレー以外の加工方法については良好に使用可能である。

<実施例 31、32 の考察>

実施例 31 及び 32 は、実施例 20 と同じ充填材を用い、重合体微粒子についてその一次粒子径を小さくした例である。いずれも重合体微粒子の一次粒子径が好ましい範囲（500 nm 以上）を外れており、低剪断速度時の粘度が非常に高くなった。特に実施例 32 では重合体微粒子の一次粒子径がきわめて小さいため、高剪断速度時の粘度も高くなってしまい、エアレススプレーの実施が困難になった。しかしながらいずれの場合も、本発明が必要とする比表面積を満足しているため、エアレススプレー以外の加工方法については良好に使用可能である。

<実施例 33、34、35 の考察>

実施例 33 は実施例 20 と同じ重合体微粒子（A12）を用い、実施例 34、35 はそれぞれエポキシ基を含有した重合体微粒子（A18）、アセトアセチル基を含有した重合体微粒子（A17）を用いて、かつ密着助剤としてブロックイソシアネートとポリアミドポリアミンの配合条件を変えた例である。無機充填材は実施例 20 と同じ条件を用いた。実施例 33 及び 34 はブロックイソシアネート又はポリアミドポリアミンのいずれかが配合されているため、重合体微粒子中の官能基およびカチオン電着板上の官能基との結合により良好な密着性が得られた。実施例 35 では密着助剤であるブロックイソシアネート、ポリアミドポリアミンのいずれも配合されていないため、実施例 33 及び 34 に較べると密着性はやや低下するものの、重合体中の官能基によって密着性が発現しているため、十分な密着性が得られた。

請求の範囲

1. ハロゲン原子を含有せず、かつ窒素ガス吸着法で測定した比表面積の値が $0.6 \sim 20.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とするプラスチック用重合体微粒子。
2. アマニ油による吸油量が 0.8 ml/g 以下であることを特徴とする請求項1記載のプラスチック用重合体微粒子。
3. 重合体微粒子がアクリル系重合体からなる請求項1又は2記載のプラスチック用重合体微粒子。
4. 重合体微粒子が、粒子の中心部から表層部にかけて同心円状に2段階以上の組成の異なる重合体層を有することを特徴とする請求項1、2又は3記載のプラスチック用重合体微粒子。
5. 一次粒子が複数集まって形成された凝集粒子からなり、一次粒子の平均粒子径が 500 nm 以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のプラスチック用重合体微粒子。
6. 請求項5記載のプラスチック用重合体微粒子の製造方法であって、一次粒子の平均粒子径が 500 nm 以上の重合体微粒子の水系分散液を調製する工程と、該水系分散液をスプレードライによって 50°C 以上〔重合体のガラス転移温度 $+20$ 〕 $^\circ\text{C}$ 以下において乾燥する工程を有するプラスチック用重合体微粒子の製造方法。
7. 請求項1～5のいずれか1項に記載のプラスチック用重合体微粒子および可塑剤を含有する非ハロゲン系プラスチック組成物。
8. 請求項5記載のアクリル系のプラスチック用重合体微粒子、可塑剤および無機充填材を含有する非ハロゲン系プラスチック組成物。
9. 切断速度 10000 sec^{-1} における粘度が $0.1 \sim 1.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (25°C) であり、かつ切断速度 0.42 sec^{-1} における粘度が $100 \sim 1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (25°C) であることを特徴とする請求項8記載の非ハロゲン系プラスチック組成物。
10. 無機充填材が少なくとも、平均粒子径 $2.0 \mu\text{m}$ 未満の無機充填材 (C1) および平均粒子径 $2.0 \mu\text{m}$ 以上の無機充填材 (C2) より構成され、無機充填材 (C1) と (C2) の構成比率 (質量比) が $30/70 \sim 70/30$ であるこ

とを特徴とする請求項 9 記載の非ハロゲン系プラスチック組成物。

11. 可塑剤の 50 質量%以上が炭素数 7～10 の脂肪族アルコールのフタル酸ジエステルであることを特徴とする請求項 7～10 のいずれか 1 項に記載の非ハロゲン系プラスチック組成物。

12. 請求項 7～11 のいずれか 1 項に記載のプラスチック組成物からなるコーティング材。

13. 請求項 7～11 のいずれか 1 項に記載のプラスチック組成物からなるシーリング材。

14. 請求項 7～11 のいずれか 1 項に記載のプラスチック組成物からなる自動車用ボディシーラー材

15. 請求項 7～11 のいずれか 1 項に記載のプラスチック組成物からなる自動車用アンダーコート材。

16. 請求項 7～11 のいずれか 1 項に記載のプラスチック組成物を用いて得られる物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06408

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L 33/00, C08K 3/10, C08K 5/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L 33/00, C08K 3/10, C08K 5/10, C09D133/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L(Derwent)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 11-124483, A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 11 May, 1999 (11.05.99), Claims; Par. Nos. [0009]~[0011] (Family: none)	1-16
A	JP, 11-217479, A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 10 August, 1999 (10.08.99), Claims; Par. Nos. [0009]~[0011] (Family: none)	1-16
A	JP, 10-231409, A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 02 September, 1998 (02.09.98), Claims; Par. Nos. [0007]~[0011] (Family: none)	1-16
A	JP, 11-035784, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 09 February, 1999 (09.02.99), Claims; Par. Nos. [0008]~[0010] (Family: none)	1-16
A	JP, 2000-281857, A (ASAHI DENKA KOGYO K.K.), 10 October, 2000 (10.10.00), Claims (Family: none)	1-16
A	WO, 95/15994, A1 (HENKEL KGAA),	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
29 November, 2000 (29.11.00)

Date of mailing of the international search report
12 December, 2000 (12.12.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06408

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>15 June, 1995 (15.06.95), Claims & EP, 733084, A1 & JP, 9-506643, A & US, 5840786, A</p> <p>WO, 99/21692, A1 (MITSUBISHI RAYON CO. LTD.), 06 May, 1999 (06.05.99), Claims & EP, 1027974, A1</p>	1-16

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/06408

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹, C08L 33/00, C08K 3/10, C08K 5/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹, C08L 33/00, C08K 3/10, C08K 5/10, C09D133/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L(Derwent)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 11-124483, A (大日本インキ化学工業株式会社) 11. 5月. 1999 (11. 05. 99)、特許請求の範囲、段落番号【0009】～【0011】 (ファミリーなし)	1-16
A	JP, 11-217479, A (大日本インキ化学工業株式会社) 10. 8月. 1999 (10. 08. 99)、特許請求の範囲、段落番号【0009】～【0011】 (ファミリーなし)	1-16
A	JP, 10-231409, A (大日本インキ化学工業株式会社)	1-16

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 11. 00

国際調査報告の発送日

12.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

4 J

8930

電話番号 03-3581-1101 内線 3494

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	2. 9月. 1998(02. 09. 98)、特許請求の範囲、段落番号【0007】～【0011】(ファミリーなし)	
A	JP, 11-035784, A(三菱レイヨン株式会社)、 9. 2月. 1999(09. 02. 99)、特許請求の範囲、段落番号【0008】～【0010】(ファミリーなし)	1-16
A	JP, 2000-281857, A(旭電化工業株式会社)、 10. 10月. 2000(10. 10. 00)、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16
A	WO, 95/15994, A1(HENKEL KGAA)、15. 6月. 1995(15. 06. 95)、特許請求の範囲 & EP, 733084, A1 & JP, 9-506643, A & US, 5840786, A	1-16
A	WO, 99/21692, A1(MITSUBISHI RAYON CO. LTD.)、 6. 5月. 1999(06. 05. 99)、特許請求の範囲 & EP, 1027974, A1	1-16